

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. August 2002 (15.08.2002)

PCT

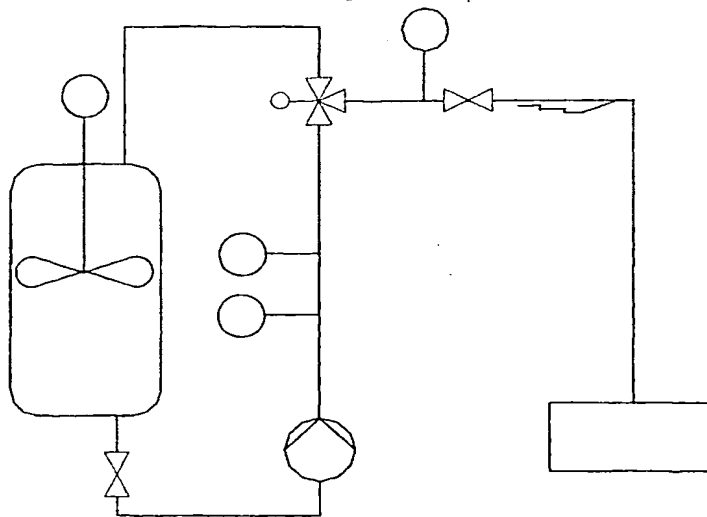
(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 02/062462 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation⁷: **B01J 8/00**, (71) Anmelder (nur für US): **GLATTKI-MAYER, Heiga-Elisabeth** (Erbin des verstorbenen Erfinders) [DE/DE]; Russiconstrasse 40, 67071 Ludwigshafen (DE).
C08F 10/00, 2/01
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP02/00919
- (22) Internationales Anmeldedatum:
30. Januar 2002 (30.01.2002)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
101 05 276.6 2. Februar 2001 (02.02.2001) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASELL POLYPROPYLEN GMBH** [DE/DE]; Rheinstrasse 4 G, 55116 Mainz (DE).
- (72) Erfinder: **MAYER, Klaus-Peter** (verstorben).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **GEBHART, Hermann** [DE/DE]; Eichenstrasse 18, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). **DOLLE, Volker** [DE/DE]; Wolfsgartenstrasse 23, 64625 Bensheim (DE). **SANCHEZ, Angel** [ES/DE]; Plattstrasse 6, 68194 Mannheim (DE). **PLÖTZ, Herbert** [DE/DE]; Frankenstrasse 5, 67105 Schifferstadt (DE). **GÖTZ, Peter** [DE/DE]; Maximilianstrasse 14, 67459 Böhl-Iggelheim (DE). **LANGHAUSER, Franz** [DE/DE]; Haagweg 18, 67152 Ruppertsberg (DE).

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: METHOD FOR DOSING CATALYSTS

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM DOSIEREN VON KATALYSATOREN



(57) Abstract: The invention relates to a method for dosing catalysts into a reactor, wherein the catalyst is initially suspended in hydrocarbon in a receiving container, the suspension thus obtained is maintained in motion by agitation and fed into the actual reactor via a three-way dosing valve and an ejector. The suspension containing the catalyst is firstly discharged from the receiving container with the aid of a pump and continuously circulated, whereby the suspension is returned to the receiving container via the three-way dosing valve in a closed line system, whereupon the pressure inside the receiving container is adjusted so that it is 0.1 - 30 bars higher than the pressure in the reactor and the suspension is continuously introduced into the reactor by pulsing operation of the by now opened three-way dosing valve by a throughflow measuring device which controls the three-way dosing valve and by a downstream ejector.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 02/062462 A1



(74) **Anwalt:** SEELERT, Stefan; Basell Polyolefine GmbH.
Intellectual Property - F 206, Carl-Bosch-Strasse 38, 67056
Ludwigshafen (DE).

TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK,
ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR),
OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(81) **Bestimmungsstaaten (national):** AE, AG, AL, AM, AT,
AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR,
CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE,
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,
MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU,
SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

(84) **Bestimmungsstaaten (regional):** ARIPO-Patent (GH,
GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen
Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on
Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe
der PCT-Gazette verwiesen.

(57) **Zusammenfassung:** Verfahren zur Dosierung von Katalysatoren in einen Reaktor, wobei man zunächst den Katalysator in einem Vorlagebehälter in einem Kohlenwasserstoff suspendiert, die erhaltene Suspension durch Rühren in Bewegung hält und diese dann über ein Dreiwegedosierventil und einen Ejektor in den eigentlichen Reaktor einspeist und wobei man insbesondere zuerst die den Katalysator enthaltende Suspension mit Hilfe einer Pumpe aus dem Vorlagebehälter austrägt und dadurch kontinuierlich umwälzt, dass man die Suspension über das Dreiwegedosierventil innerhalb eines geschlossenen Leitungssystems in den Vorlagebehälter zurückführt, anschliessend innerhalb des Vorlagebehälters einen Druck einstellt, der 0,1 bis 30 bar höher liegt als der Druck im Reaktor und danach durch einen pulsierenden Betrieb des nunmehr geöffneten Dreiwegedosierventils die Suspension über ein Durchflussmessgerät, welches das Dreiwegedosierventil steuert und einen nachgeschalteten Ejektor in den Reaktor kontinuierlich einbringt.

Verfahren zum Dosieren von Katalysatoren

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Dosierung von Katalysatoren in einen Reaktor, wobei man zunächst den Katalysator in einem Vorlagebehälter in einem Kohlenwasserstoff suspendiert, die erhaltene Suspension durch Rühren in Bewegung hält und diese dann über ein Dreiwegedosierventil und einen Ejektor in den eigentlichen Reaktor einspeist, dadurch gekennzeichnet, dass man zuerst die den Katalysator enthaltende Suspension mit Hilfe einer Pumpe aus dem Vorlagebehälter austrägt und dadurch kontinuierlich umwälzt, dass man die Suspension über das Dreiwegedosierventil innerhalb eines geschlossenen Leitungssystems in den Vorlagebehälter zurückführt, anschließend innerhalb des Vorlagebehälters einen Druck einstellt, der 0,1 bis 30 bar höher liegt als der Druck im Reaktor und danach durch einen pulsierenden Betrieb des nunmehr geöffneten Dreiwegedosierventils die Suspension über ein Durchflußmeßgerät, welches das Dreiwegedosierventil steuert und einen nachgeschalteten Ejektor in den Reaktor kontinuierlich einbringt.

Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung eine Vorrichtung zur Dosierung von Katalysatoren, die u.a. für die Polymerisation von C_2 - C_{20} -Olefinen geeignet ist.

Polymerisate von C_2 - C_{20} -Olefinen können sowohl durch Flüssigphasenpolymerisation, als auch durch Polymerisation im Monomeren (Massepolymerisation), in einer Aufschlammung oder aus der Gasphase heraus hergestellt werden. Die Polymerisation wird dabei meistens mit Hilfe eines Ziegler-Natta-Katalysators durchgeführt, welches üblicherweise aus einer titanhaltigen Feststoffkomponente, einer organischen Aluminiumverbindung und einer organischen Silanverbindung besteht (EP-B 45 977, EP-A 171 200, US-A 4 857 613, US-A 5 288 824). Daneben können Polymerisate von C_2 - C_{20} -Olefinen aber auch durch Polymerisation mit Hilfe von Metallocenverbindungen oder von polymerisationsaktiven Metallkomplexen gewonnen werden. Dabei ist es wichtig, den verwendeten Katalysator in einer möglichst effizienten Weise in den Polymerisationsreaktor einzudosieren.

Die bekannten Techniken zur Dosierung von feinteiligen Katalysatoren zur Herstellung von Polyolefinen sind überwiegend bereits seit Jahrzehnten etabliert. Zum erheblichen Teil tragen diese Techniken nicht der laufenden Entwicklung der Katalysatoren Rechnung. So erfordern moderne Hochleistungskatalysatoren schon

bei kleinen Mengen eine besondere Homogenität in der Dosierung. Mit der Entwicklung der Metallocen-Katalysatoren ist es zusätzlich erforderlich, vollständig oder teilweise aktive Katalysatoren sicher und störungsfrei in den Prozeß zu bringen.

5

Gängige und etablierte Techniken zur Katalysatordosierung basieren überwiegend auf einem Portionierorgan, das ein bestimmtes Volumenelement über eine geeignete Förderung in den Reaktor dosiert.

10

Beispielhaft zu erwähnen sind hierbei die in der EP-A 0 025 137 bzw. in der US-A 4,690,804 beschriebenen Methoden, über einen Dimple- bzw. double-check-feeder eine sedimentierte Suspension des Katalysators portionsweise aus einem Vorratsgefäß zu entnehmen und durch Drehung um 180°C einem Förderstrom zuzuführen, der die Suspension in der Reaktor fördert. Der Nachteil dieser Methode ist das fixe Volumen des Feeders. Dies hat zur Folge, dass bei niedrigen Ausstößen bzw. hoher Katalysatorproduktivität die Anzahl der Dosierungen pro Stunde sehr niedrig ist und damit der Prozeß empfindlich gestört werden kann. Bei Katalysatoren mit hoher Aktivität besteht zudem die Gefahr, dass der Katalysator nicht ausreichend schnell homogen im Reaktor verteilt wird, was bei hohen Katalysatoraktivitäten schnell zur Brockenbildung führen kann. Ein weiterer Nachteil der Dosierung einer sedimentierten Katalysatorsuspension ist, dass mit abnehmendem Füllgrad des Dosierbehälters die Katalysatorkonzentration abnimmt und damit die Einstellung des Portionierorgans permanent angepasst werden muß.

30 Ein weiteres Beispiel für eine Dosierung ist die unter anderem in der DE-A 22 57 669 beschriebene Methode. Hier wird der Katalysator mit Stickstoff in den Reaktor getrieben. Dieses Verfahren hat aber den Nachteil, dass substantielle Mengen Stickstoff in den Reaktor gelangen, die den Partialdruck der Monomere absenken und damit die Aktivität sowie die Effizienz des Katalysatorsystems negativ beeinflussen können.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Katalysator über ein Schleusensystem wie in der US-A 3,827,830 oder der US-A 4,123,601 beschrieben, in den Reaktor zu dosieren. Die Erfahrung hat aber gezeigt, dass solche Schleusensysteme beispielsweise mit Kugelhähnen in Verbindung mit anorganischen Materialien nur sehr schwer über längere Zeit sicher zu betreiben sind. Typische Abnutzungserscheinungen sind u.a. Undichtigkeiten und blockierende Hähne. Dies ist mit erhöhtem Wartungsaufwand und hohen Kosten

verbunden. Auch diese Dosierungen erfolgen portionsweise mit den oben aufgeführten Nachteilen.

In der DE-A 30 26 816 ist die Dosierung einer Katalysator-
5 suspension von einer Vorratszone in eine Mischzone über ein Ventil beschrieben. Konstruktionen dieser Art neigen, insbesondere bei längeren Öffnungszeiten des Ventils zum Verstopfen. Damit ist eine kontrollierte Dosierung definierter Mengen nicht dauerhaft
10 möglich. Für die Dosierung bereits aktivierter oder teilaktivierter Katalysatoren ist eine Mischzone, wie in dieser Anmeldung beschrieben, nicht geeignet, da hier häufig Belagsbildung auftritt.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, den geschilderten Nachteilen abzuweichen und ein neues Verfahren zur
15 Dosierung von Katalysatoren in einen Reaktor zu entwickeln, mit welchem der eingesetzte Katalysator kontinuierlich und möglichst homogen in den Reaktor eingebracht werden kann, wobei die Dosierung des Katalysators in der Weise erfolgen sollte, dass möglichst wenig Verunreinigungen in den Reaktor mitgeschleppt werden,
20 und dass die eindosierte Katalysatormenge messbar sein sollte. Weiterhin sollte das erfindungsgemäße Verfahren mit Hilfe eines Dosiersystems durchgeführt werden, welches weitgehend frei sein sollte von bewegten Teilen mit großen Dichtflächen, da erfahrungsgemäß an solchen Stellen ein starker Verschleiß auf-
25 tritt, der die Betriebssicherheit und Betriebsdauer negativ beeinflusst.

Demgemäß wurde ein neues, deutlich verbessertes Verfahren zur Dosierung von Katalysatoren in einen Reaktor gefunden, wobei man
30 zunächst den Katalysator in einem Vorlagebehälter in einem Kohlenwasserstoff suspendiert, die erhaltene Suspension durch Rühren in Bewegung hält und diese dann über ein Dreiwegedosierventil und einen Ejektor in den eigentlichen Reaktor einspeist, dadurch gekennzeichnet, dass man zuerst die den Katalysator enthaltende
35 Suspension mit Hilfe einer Pumpe aus dem Vorlagebehälter austrägt und dadurch kontinuierlich umwälzt, dass man die Suspension über das Dreiwegedosierventil innerhalb eines geschlossenen Leitungssystems in den Vorlagebehälter zurückführt, anschließend innerhalb des Vorlagebehälters einen Druck einstellt, der 0,1 bis 30
40 bar höher liegt als der Druck im Reaktor und danach durch einen pulsierenden Betrieb des nunmehr geöffneten Dreiwegedosierventils die Suspension über ein Durchflußmeßgerät, welches das Dreiwegedosierventil steuert und einen nachgeschalteten Ejektor in den Reaktor kontinuierlich einbringt.

45

Das erfindungsgemäße Verfahren wird dabei vorzugsweise zur Dosierung von Katalysatoren zur Polymerisation von C₂-C₂₀-Olefinen eingesetzt. Als C₂-C₂₀-Olefine können insbesondere aliphatische C₂-C₂₀-Alk-1-ene, besonders bevorzugt C₂-C₁₀-Alk-1-ene wie Ethylen, Propylen, But-1-en, Pent-1-en, Hex-1-en, Hept-1-en oder Oct-1-en verwendet werden, wobei Ethylen, Propylen oder But-1-en bevorzugt eingesetzt werden. Weiterhin sollen unter der Bezeichnung C₂-C₂₀-Olefine insbesondere auch interne C₄-C₂₀-Olefine wie beispielsweise But-2-en oder Isopren, C₄-C₂₀-Diene wie beispielsweise 1,4-Butadien, 1,5-Hexadien, 1,9-Decadien, 5-Ethyliden-2-norbornen, 5-Methyliden-2-norbornen, weiterhin cyclische Olefine wie beispielsweise Norbornen oder α -Pinen oder aber Triene wie beispielsweise 1,6-Diphenyl-1,3,5-hexatrien, 1,6-Di-tert.-butyl-1,3,5-hexatrien, 1,5,9-Cyclododecatrien, trans,trans-Farnesol, sowie mehrfach ungesättigte Fettsäuren oder Fettsäureester verstanden werden. Das Verfahren kommt zur Herstellung von Homopolymerisaten der C₂-C₂₀-Olefine oder von Copolymerisaten der C₂-C₂₀-Olefine, bevorzugt mit bis zu 30 Gew.-% einpolymerisierter anderer Olefine mit bis zu 20 C-Atomen, in Betracht. Unter Copolymerisaten sollen hierbei sowohl statistische Copolymerisate als auch die sogenannten Block- oder Impactcopolymerisate verstanden werden.

Besonders geeignet ist das erfindungsgemäße Verfahren zur Dosierung von Katalysatoren bei der Herstellung von Homopolymerisaten des Propylens oder von Copolymerisaten des Propylens mit bis zu 30 Gew.-% einpolymerisierter anderer Olefine mit bis zu 10 C-Atomen. Die Copolymerisate des Propylens sind hierbei statistische Copolymerisate oder Block- oder Impactcopolymerisate. Sofern die Copolymerisate des Propylens statistisch aufgebaut sind, enthalten sie im allgemeinen bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-%, andere Olefine mit bis zu 10 C-Atomen, insbesondere Ethylen, But-1-en oder ein Gemisch aus Ethylen und But-1-en.

Die Block- oder Impactcopolymerisate des Propylens sind Polymerisate, bei denen man in der ersten Stufe ein Propylenhomopolymerisat oder ein statistischen Copolymerisat des Propylens mit bis zu 15 Gew.-%, bevorzugt bis zu 6 Gew.-%, anderer Olefine mit bis zu 10 C-Atomen herstellt und dann in der zweiten Stufe ein Propylen-Ethylen-Copolymerisat mit Ethylengehalten von 5 bis 99 Gew.-%, wobei das Propylen-Ethylen-Copolymerisat zusätzlich noch weitere C₄-C₁₀-Olefine enthalten kann, hinzupolymerisiert. In der Regel wird soviel des Propylen-Ethylen-Copolymerisats hinzupolymerisiert, dass das in der zweiten Stufe erzeugte Copolymerisat im Endprodukt einen Gehalt von 3 bis 90 Gew.-% aufweist.

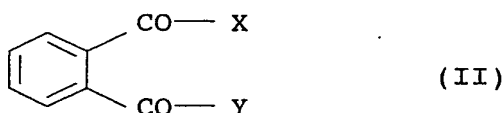
Als einzusetzende Katalysatoren können u.a. Philipskatalysatoren auf der Basis von Chromverbindungen oder Zieglerkatalysatoren verwendet werden. Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich u.a. auch zur Dosierung von Ziegler-Natta-Katalysatorsystemen. Dabei werden insbesondere solche Katalysatorsysteme verwendet, die neben einer titanhaltigen Feststoffkomponente a) noch Co-katalysatoren in Form von organischen Aluminiumverbindungen b) und gegebenenfalls Elektronendonorenverbindungen c) aufweisen.

- 10 Im erfindungsgemäßen Verfahren können aber auch als Katalysatoren Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme auf der Basis von Metallocenverbindungen bzw. auf der Basis von polymerisationsaktiven Metallkomplexen eingesetzt werden.
- 15 Zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) werden als Titanverbindungen im allgemeinen die Halogenide oder Alkoholate des drei- oder vierwertigen Titans verwendet, wobei auch Titanalkoxyhalogenverbindungen oder Mischungen verschiedener Titanverbindungen in Betracht kommen. Bevorzugt werden die Titanverbindungen eingesetzt, die als Halogen Chlor enthalten. Ebenfalls bevorzugt sind die Titanhalogenide, die neben Titan nur Halogen enthalten, und hierbei vor allem die Titanchloride und insbesondere Titan-tetrachlorid.
- 25 Die titanhaltige Feststoffkomponente a) enthält vorzugsweise mindestens eine halogenhaltige Magnesiumverbindung. Als Halogene werden hierbei Chlor, Brom, Jod oder Fluor verstanden, wobei Brom oder insbesondere Chlor bevorzugt sind. Die halogenhaltigen Magnesiumverbindungen werden entweder bei der Herstellung der
- 30 titanhaltige Feststoffkomponente a) direkt eingesetzt oder bei deren Herstellung gebildet. Als Magnesiumverbindungen, die sich zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) eignen, kommen vor allem die Magnesiumhalogenide, wie insbesondere Magnesiumdichlorid oder Magnesiumdibromid, oder Magnesiumverbindungen, aus denen die Halogenide in üblicher Weise z.B. durch Umsetzung mit Halogenierungsmitteln erhalten werden können wie Magnesiumalkyle, Magnesiumaryle, Magnesiumalkoxy- oder Magnesiumaryloxyverbindungen oder Grignardverbindungen in Betracht. Bevorzugte Beispiele für halogenfreie Verbindungen des Magnesiums, die
- 40 zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) geeignet sind, sind n-Butylethylmagnesium oder n-Butyloctylmagnesium. Bevorzugte Halogenierungsmittel sind Chlor oder Chlorwasserstoff. Es können jedoch auch die Titanhalogenide als Halogenierungsmittel dienen.

Darüber hinaus enthält die titanhaltige Feststoffkomponente a) zweckmäßigerweise Elektronendonoverbindungen, beispielsweise mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone 5 oder phosphor- oder siliciumorganische Verbindungen.

Bevorzugt werden als Elektronendonoverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente Carbonsäurederivate und insbesondere Phthalsäurederivate der allgemeinen Formel (II)

10



15

verwendet, wobei X und Y jeweils für ein Chlor- oder Bromatom oder einen C₁-C₁₀-Alkoxyrest oder gemeinsam für Sauerstoff in Anhydridfunktion stehen. Besonders bevorzugte Elektronendonoverbindungen sind Phthalsäureester, wobei X und Y einen C₁-C₈-Alkoxyrest bedeuten. Beispiele für vorzugsweise eingesetzte Phthalsäureester sind Diethylphthalat, Di-n-butylphthalat, Di-isobutylphthalat, Di-n-pentylphthalat, Di-n-hexylphthalat, Di-n-heptylphthalat, Di-n-octylphthalat oder Di-2-ethylhexylphthalat.

25

Weiter bevorzugte Elektronendonoverbindungen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente sind aliphatische oder cycloaliphatische Diether oder aber Diester von 3- oder 4-gliedrigen, gegebenenfalls substituierten Cycloalkyl-1,2-dicarbonsäuren, so wie Monoester von substituierte Benzophenon-2-carbonsäuren oder substituierten Benzophenon-2-carbonsäuren. Als Hydroxyverbindungen werden bei diesen Estern die bei Veresterungsreaktionen üblichen Alkanole verwendet, beispielsweise C₁-C₁₅-Alkanole oder C₅-C₇-Cycloalkanole, die ihrerseits eine oder 30 mehrere C₁-C₁₀-Alkylgruppen tragen können, ferner C₆-C₁₀-Phenole.

Es können auch Mischungen verschiedener Elektronendonoverbindungen verwendet werden.

40 Bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) werden in der Regel pro Mol der Magnesiumverbindung von 0,05 bis 2,0 mol, bevorzugt von 0,2 bis 1,0 mol, der Elektronendonoverbindungen eingesetzt.

45 Darüber hinaus kann die titanhaltige Feststoffkomponente a) anorganische Oxide als Träger enthalten. Es wird in der Regel ein feinteiliges anorganisches Oxid als Träger verwendet, welches

einen mittleren Teilchendurchmesser von 5 bis 200 μm , bevorzugt von 10 bis 70 μm , aufweist. Unter dem mittleren Teilchendurchmesser ist hierbei der volumenbezogene Mittelwert (Medianwert) der durch Coulter-Counter-Analyse bestimmten Korngrößenverteilung zu verstehen.

Vorzugsweise sind die Körner des feinteiligen anorganischen Oxids aus Primärpartikeln zusammengesetzt, die einen mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel von 1 bis 20 μm , insbesondere von 1 bis 5 μm aufweisen. Bei den sogenannten Primärpartikeln handelt es sich um poröse, granuläre Oxidpartikel, welche im allgemeinen durch Mahlung aus einem Hydrogel des anorganischen Oxids erhalten werden. Es ist auch möglich, die Primärpartikeln vor ihrer Weiterverarbeitung zu sieben.

Weiterhin ist das bevorzugt zu verwendende anorganische Oxid auch dadurch charakterisiert, dass es Hohlräume bzw. Kanäle mit einem mittleren Durchmesser von 0,1 bis 20 μm , insbesondere von 1 bis 15 μm , aufweist, deren makroskopischer Volumenanteil am Gesamtpartikel im Bereich von 5 bis 30 %, insbesondere im Bereich von 10 bis 30 %, liegt.

Die Bestimmung der mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel sowie des makroskopischen Volumenanteils der Hohlräume und Kanäle des anorganischen Oxids erfolgt zweckmäßigerweise durch Bildanalyse mit Hilfe der Scanning Electron Microscopy (Rasterelektronenmikroskopie) bzw. der Electron Probe Micro Analysis (Elektronenstrahl-Mikrobereichsanalyse) jeweils an Kornoberflächen und an Kornquerschnitten des anorganischen Oxids. Die erhaltenen Aufnahmen werden ausgewertet und daraus die mittleren Teilchendurchmesser der Primärpartikel sowie der makroskopische Volumenanteil der Hohlräume und Kanäle bestimmt. Die Bildanalyse erfolgt vorzugsweise durch Überführung des elektronenmikroskopischen Datenmaterials in ein Grauwert-Binärbild und die digitale Auswertung mittels einer geeigneten EDV-Programms, z.B. des Software-Pakets Analysis der Fa. SIS.

Das bevorzugt zu verwendende anorganische Oxid kann beispielsweise durch Sprühtrocknen des vermahlenden Hydrogels, welches hierzu mit Wasser oder einem aliphatischen Alkohol vermischt wird, erhalten werden. Solche feinteiligen anorganischen Oxide sind auch im Handel erhältlich.

Das feinteilige anorganische Oxid weist ferner üblicherweise ein Porenvolumen von 0,1 bis 10 cm^3/g , bevorzugt von 1,0 bis 4,0 cm^3/g , und eine spezifische Oberfläche von 10 bis 1000 m^2/g , bevorzugt von 100 bis 500 m^2/g , auf, wobei hier die durch Queck-

silber-Porosimetrie nach DIN 66133 und durch Stickstoff-Adsorption nach DIN 66131 bestimmten Werte zu verstehen sind.

Es ist auch möglich ein anorganisches Oxid einzusetzen, dessen pH-Wert, d.h. der negative dekadische Logarithmus der Protonenkonzentration, im Bereich von 1 bis 6,5 und insbesondere im Bereich von 2 bis 6, liegt.

Als anorganische Oxide kommen vor allem die Oxide des Siliciums, des Aluminiums, des Titans oder eines der Metalle der I. bzw. der II. Hauptgruppe des Periodensystems in Betracht. Als besonders bevorzugtes Oxid wird neben Aluminiumoxid oder Magnesiumoxid oder einem Schichtsilikat vor allem Siliciumoxid (Kieselgel) verwendet. Es können auch Mischoxide wie Aluminiumsilikate oder Magnesiumsilikate eingesetzt werden.

Die als Träger eingesetzten anorganischen Oxide enthalten auf ihrer Oberfläche Wasser. Dieses Wasser ist zum Teil physikalisch durch Adsorption und zum Teil chemisch in Form von Hydroxylgruppen gebunden. Durch thermische oder chemische Behandlung kann der Wassergehalt des anorganischen Oxids reduziert oder ganz beseitigt werden, wobei in der Regel bei einer chemischen Behandlung übliche Trocknungsmittel wie SiCl_4 , Chlorsilane oder Aluminiumalkyle zum Einsatz kommen. Der Wassergehalt geeigneter anorganischer Oxide beträgt von 0 bis 6 Gew.-%. Vorzugsweise wird ein anorganische Oxid in der Form, wie es im Handel erhältlich ist, ohne weitere Behandlung eingesetzt.

Die Magnesiumverbindung und das anorganische Oxid liegen innerhalb der titanhaltigen Feststoffkomponente a) bevorzugt in solchen Mengen vor, dass pro Mol des anorganischen Oxids von 0,1 bis 1,0 mol, insbesondere von 0,2 bis 0,5 mol der Verbindung des Magnesiums vorhanden sind.

Bei der Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) kommen in der Regel ferner C_1 - bis C_8 -Alkanole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, sek.-Butanol, tert.-Butanol, Isobutanol, n-Hexanol, n-Heptanol, n-Oktanol oder 2-Ethylhexanol oder deren Mischungen zum Einsatz. Bevorzugt wird Ethanol verwendet.

Die titanhaltige Feststoffkomponente kann nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden. Beispiele dafür sind u.a. in der EP-A 45 975, der EP-A 45 977, der EP-A 86 473, der EP-A 171 200, der GB-A 2 111 066, der US-A 4 857 613 und der US-A 5 288 824

beschrieben. Bevorzugt wird das aus der DE-A 195 29 240 bekannte Verfahren angewandt.

Geeignete Aluminiumverbindungen b) sind neben Trialkylaluminium
5 auch solche Verbindungen, bei denen eine Alkylgruppe durch eine Alkoxygruppe oder durch ein Halogenatom, beispielsweise durch Chlor oder Brom, ersetzt ist. Die Alkylgruppen können gleich oder voneinander verschieden sein. Es kommen lineare oder verzweigte Alkylgruppen in Betracht. Bevorzugt werden Trialkylaluminium-
10 verbindungen verwendet, deren Alkylgruppen jeweils 1 bis 8 C-Atome aufweisen, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-iso-butylaluminium, Trioctylaluminium oder Methyl-diethylaluminium oder Mischungen daraus.

15 Neben der Aluminiumverbindung b) verwendet man in der Regel als weiteren Cokatalysator Elektronendonoreverbindungen c) wie mono- oder polyfunktionelle Carbonsäuren, Carbonsäureanhydride oder Carbonsäureester, ferner Ketone, Ether, Alkohole, Lactone, sowie phosphor- und siliciumorganische Verbindungen, wobei die
20 Elektronendonoreverbindungen c) gleich oder verschieden von den zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) eingesetzten Elektronendonoreverbindungen sein können. Bevorzugte Elektronendonoreverbindungen sind dabei siliciumorganische Verbindungen der allgemeinen Formel (I)

25



wobei R^1 gleich oder verschieden ist und eine C_1 - C_{20} -Alkylgruppe, eine 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe, die ihrerseits durch
30 C_1 - C_{10} -Alkyl substituiert sein kann, eine C_6 - C_{18} -Arylgruppe oder eine C_6 - C_{18} -Aryl- C_1 - C_{10} -alkylgruppe bedeutet, R^2 gleich oder verschieden ist und eine C_1 - C_{20} -Alkylgruppe bezeichnet und n für die ganzen Zahlen 1, 2 oder 3 steht. Besonders bevorzugt werden solche Verbindungen, in denen R^1 eine C_1 - C_8 -Alkylgruppe oder eine
35 5- bis 7-gliedrige Cycloalkylgruppe sowie R^2 eine C_1 - C_4 -Alkylgruppe bedeutet und n für die Zahlen 1 oder 2 steht.

Unter diesen Verbindungen sind insbesondere Dimethoxydiisopropylsilan, Dimethoxyisobutylisopropylsilan, Dimethoxydiisobutylsilan,
40 Dimethoxydicyclopentylsilan, Dimethoxyisopropyl-tert.-butylsilan, Dimethoxyisobutyl-sek.-butylsilan und Dimethoxyisopropyl-sek.-butylsilan hervorzuheben.

Bevorzugt werden die Cokatalysatoren b) und c) in einer solchen
45 Menge eingesetzt, dass das Atomverhältnis zwischen Aluminium aus der Aluminiumverbindung b) und Titan aus der titanhaltigen Feststoffkomponente a) von 10:1 bis 800:1, insbesondere von 20:1 bis

200:1 beträgt und das Molverhältnis zwischen der Aluminiumverbindung b) und der Elektronendonatorverbindung c) von 1:1 bis 250:1, insbesondere von 10:1 bis 80:1, beträgt.

- 5 Die titanhaltige Feststoffkomponente a), die Aluminiumverbindung b) und die in der Regel verwendete Elektronendonatorverbindung c) bilden zusammen das Ziegler-Natta-Katalysatorsystem. Die Katalysatorbestandteile b) und c) können zusammen mit der titanhaltigen Feststoffkomponente a) oder als Gemisch oder auch in beliebiger
- 10 Reihenfolge einzeln in den Reaktor eingebracht werden und dort der Aktivierung unterworfen werden.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können auch Ziegler-Natta-Katalysatorsysteme auf Basis von Metallocenverbindungen bzw. auf der

- 15 Basis von polymerisationsaktiven Metallkomplexen in den Reaktor dosiert werden.

Unter Metallocenen sollen hier Komplexverbindungen aus Metallen von Nebengruppen des Periodensystems mit organischen Liganden

- 20 verstanden werden, die zusammen mit metalloceniumionenbildenden Verbindungen wirksame Katalysatorsysteme ergeben. Für einen Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren liegen die Metallocenkomplexe im Katalysatorsystem in der Regel geträgert vor. Als Träger werden häufig anorganische Oxide eingesetzt. Bevorzugt sind die oben
- 25 beschriebenen anorganischen Oxide, die auch zur Herstellung der titanhaltigen Feststoffkomponente a) verwendet werden.

Üblicherweise eingesetzte Metallocene enthalten als Zentralatome Titan, Zirkonium oder Hafnium, wobei Zirkonium bevorzugt ist. Im

30 allgemeinen ist das Zentralatom über eine π -Bindung an mindestens eine, in der Regel substituierte, Cyclopentadienylgruppe sowie an weitere Substituenten gebunden. Die weiteren Substituenten können Halogene, Wasserstoff oder organische Reste sein, wobei Fluor, Chlor, Brom, oder Jod oder eine C_1 - C_{10} -Alkylgruppe bevorzugt sind.

35

- Bevorzugte Metallocene enthalten Zentralatome, die über zwei π -Bindungen an zwei substituierte Cyclopentadienylgruppen gebunden sind, wobei diejenigen besonders bevorzugt sind, in denen
- 40 Substituenten der Cyclopentadienylgruppen an beide Cyclopentadienylgruppen gebunden sind. Insbesondere sind Komplexe bevorzugt, deren Cyclopentadienylgruppen zusätzlich durch cyclische Gruppen an zwei benachbarten C-Atomen substituiert sind.

- Bevorzugte Metallocene sind auch solche, die nur eine Cyclopentadienylgruppe enthalten, die jedoch mit einem Rest substituiert
- 45 ist, der auch an das Zentralatom gebunden ist.

- Geeignete Metallocenverbindungen sind beispielsweise Ethylenbis(indenyl)-zirkoniumdichlorid, Ethylenbis(tetrahydroindenyl)-zirkoniumdichlorid, Diphenylmethylen-9-fluorenylcyclopentadienylzirkoniumdichlorid,
- 5 Dimethylsilandiylbis(-3-tert.butyl-5-methylcyclopentadienyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(-2-methylindenyl)-zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(-2-methylbenzindenyl)-zirkoniumdichlorid Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-phenylindenyl)zirkonium-
- 10 dichlorid, Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdichlorid, Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdichlorid oder
- 15 Dimethylsilandiylbis(-2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid sowie die entsprechenden Dimethylzirkoniumverbindungen.

Die Metallocenverbindungen sind entweder bekannt oder nach an sich bekannten Methoden erhältlich.

20

- Weiterhin enthalten die Metallocen-Katalysatorsysteme metalloceniumionenbildende Verbindungen. Geeignet sind starke, neutrale Lewisäuren, ionische Verbindungen mit lewissauren Kationen oder ionische Verbindungen mit Brönsted-Säuren als Kation. Beispiele
- 25 sind hierfür Tris(pentafluorphenyl)boran, Tetrakis(pentafluorphenyl)borat oder Salze des N,N-Dimethylaniliniums. Ebenfalls geeignet als metalloceniumionenbildende Verbindungen sind offenkettige oder cyclische Alumoxanverbindungen. Diese werden üblicherweise durch Umsetzung von Trialkylaluminium mit Wasser herge-
- 30 stellt und liegen in der Regel als Gemische unterschiedlich langer, sowohl linearer als auch cyclischer Kettenmoleküle vor.

- Darüber hinaus können die Metallocen-Katalysatorsysteme metallorganische Verbindungen der Metalle der I., II. oder III. Haupt-
- 35 gruppe des Periodensystems enthalten wie n-Butyl-Lithium, n-Butyl-n-octyl-Magnesium oder Tri-iso-butyl-aluminium, Triethylaluminium oder Trimethylaluminium.

- Das erfindungsgemäße Verfahren kann zur Dosierung von solchen
- 40 Katalysatoren verwendet werden, die gewöhnlich bei der Polymerisation von C₂-C₂₀-Olefinen eingesetzt werden. Die Polymerisation kann dabei in wenigstens einer, häufig auch in zwei oder noch mehr hintereinandergeschalteten Reaktionszonen (Reaktorkaskade) in der Gasphase, in der Flüssigphase, in der Slurryphase oder
- 45 aber in der Bulkphase durchgeführt werden. Die Reaktionsbedingungen können bei der eigentlichen Polymerisation auch so eingestellt werden, dass die jeweiligen Monomere in zwei unter-

schiedlichen Phasen vorliegen, beispielsweise teils in flüssigem und teils in gasförmigen Zustand (condensed mode).

Es können die üblichen, für die Polymerisation von C₂-C₂₀-Olefinen verwendeten Reaktoren eingesetzt werden. Geeignete Reaktoren sind u.a. kontinuierlich betriebene horizontale oder vertikale Rührkessel, Umlaufreaktoren, Schleifenreaktoren, Stufenreaktoren oder Wirbelbettreaktoren oder aber Kombinationen der vorgenannten Reaktortechnologien. Die Größe der Reaktoren ist für das erfindungsgemäße Verfahren nicht von wesentlicher Bedeutung. Sie richtet sich nach dem Ausstoß, der in der oder in den einzelnen Reaktionszonen erzielt werden soll.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann aber auch zur Dosierung von Katalysatoren in solchen Reaktoren verwendet werden, in denen keine Polymerisation, sondern eine organische oder eine anorganische Reaktion abläuft, beispielsweise eine Oxidations- oder eine Hydrierungsreaktion.

- 20 Als Reaktoren werden insbesondere Wirbelbettreaktoren sowie horizontal oder vertikal gerührte Pulverbettreaktoren verwendet. Das Reaktionsbett kann dabei aus dem Polymerisat aus C₂-C₂₀-Olefinen bestehen, das im jeweiligen Reaktor polymerisiert wird.
- 25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die Reaktion in einem Reaktor oder in einer Kaskade aus hintereinander geschalteten Reaktoren durchgeführt, in denen das pulverförmige Reaktionsbett durch einen vertikalen Rührer in Bewegung gehalten wird, wobei sich sogenannte
- 30 frei tragende Wendelrührer besonders gut eignen. Derartige Rührer sind u.a. aus der EP-B 000 512 und der EP-B 031 417 bekannt. Sie zeichnen sich insbesondere dadurch aus, dass sie das pulverförmige Reaktionsbett sehr homogen verteilen. Beispiele für solche pulverförmigen Reaktionsbette sind in der EP-B 038 478
- 35 beschrieben. Vorzugsweise besteht die Reaktorkaskade aus zwei hintereinander geschalteten, kesselförmigen, mit einem Rührer versehenen Reaktoren mit einem Rauminhalt von 0,1 bis 100 m³, beispielsweise 12,5, 25, 50 oder 75 m³.
- 40 Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zur Dosierung von Katalysatoren in Reaktoren suspendiert man zunächst den Katalysator, beispielsweise die titanhaltige Feststoffkomponente im Falle von Ziegler-Natta-Katalysatoren bzw. die Metallocenverbindung im Falle von Metallocen-Katalysatoren, in einem Vorlagebehälter in
- 45 einem Kohlenwasserstoff. Geeignete Vorlagebehälter sind u.a. mit einem Rührer versehene Rührbehälter. Als Kohlenwasserstoffe können insbesondere aliphatische, aromatische oder aber olefinische

C₃-C₃₀-Kohlenwasserstoffe oder Mischungen aus diesen verwendet werden. Besonders geeignete Kohlenwasserstoffe sind u.a. Hexan, Heptan, Isodecan oder Weißöl bzw. Benzol, Toluol oder aber Ethylbenzol, ferner u.a. lineare oder verzweigte C₂-C₂₀- α -Olefine wie
5 z.B. But-1-en, Pent-1-en, Propylen oder Hexen. Ein besonders geeignetes Suspensionsmittel ist u.a. Weißöl, ein flüssiges Gemisch gesättigter, aliphatischer Kohlenwasserstoffe.

Die dadurch erhaltene Suspension wird durch geeignete Rührer,
10 beispielsweise durch Anker- oder aber durch Flügelrührer in Bewegung gehalten. Besonders geeignete Rührer sind u.a. Viscoprop Rührer der Firma Ekato. Die Drehzahl des eingesetzten Rührers beträgt üblicherweise 5 bis 300 Umdrehungen pro Minute, insbesondere 10 bis 150 Umdrehungen pro Minute.

15 Aus dem Behälter wird die den Katalysator enthaltende Suspension über eine geeignete Pumpe aus dem Vorlagebehälter ausgetragen und in der Weise kontinuierlich umgewälzt, dass man die Suspension über das Dreiwegedosierventil innerhalb eines geschlossenen Leitungssystems in den Vorlagebehälter zurückführt. Hierfür geeignete Pumpen sind u.a. Verdrängungspumpen oder aber Membranpumpen. Besonders gut eignen sich hierbei u.a. Cerex Membranpumpen der Firma Bran & Luebbe in Norderstedt. Es empfiehlt sich, das Volumen des Vorlagebehälters innerhalb einer Stunde 0,1 bis 5
20 mal, vorzugsweise 0,5 bis 2 mal umzuwälzen. Vorzugsweise sollte der Umwälzvorgang mit Hilfe eines Massendurchflußmessers überwacht werden. Hierfür können u.a. Massendurchflußmesser mit dem Handelsnamen Promass der Firma Endress & Hauser verwendet werden. Die Dosierung der den Katalysator enthaltenden Suspension erfolgt in der Weise, dass man zunächst über das Dreiwegedosierventil im Vorlagebehälter einen Druck einstellt, der 0,1 bis 30
30 bar, insbesondere 0,5 bis 15 bar höher liegt als der Druck im Reaktor. Die hierfür eingesetzten Dreiwegedosierventile weisen vorzugsweise nur einen Kegel auf (z.B. Typ 187037-/P, Sonderbauform der Firma Kaemmer).
35

Im Anschluß daran wird durch einen pulsierenden Betrieb des nunmehr geöffneten Dreiwegedosierventils die Suspension über ein Durchflußmeßgerät, welches das Dreiwegedosierventil steuert und
40 einen nachgeschalteten Ejektor in den Reaktor kontinuierlich eingebracht. Die Dosierung der den Katalysator enthaltenden Suspension erfolgt durch pulsierenden Betrieb des Dreiwegedosierventils, wobei das Dreiwegedosierventil in Stellung "geöffnet" einen Öffnungsrad von 1 bis 100 %, vorzugsweise von 10 bis 100 %
45 für eine frei wählbare Zeit von bevorzugt 1 bis 600 Sekunden, vorzugsweise von 1 bis 100 Sekunden ansteuert. In Stellung "geschlossen" steuert das Dreiwegedosierventil einen Öffnungsrad von

0 bis 100 %, vorzugsweise von 0 bis 10 % für eine frei wählbare Zeit von bevorzugt 1 bis 600 Sekunden, insbesondere von 1 bis 100 Sekunden an.

- 5 Die so dosierte Menge an Suspension, welche den Katalysator enthält, durchströmt ein Durchflußmeßgerät, vorzugsweise das Gerät "Promass" der Firma Endress & Hauser, zur Kontrolle der Katalysatordosierung. Mit Hilfe des Ausgangssignals des Durchflußmeßgerätes ist es möglich, das Dreiwegedosierventil zu steuern und so
- 10 die Dosierung des Katalysators als sogenannte "closed loop" Regelung aufzubauen. Die den Katalysator enthaltende Suspension wird zuletzt über einen Ejektor in den Reaktor befördert. Hierbei kann es sich empfehlen, den Ejektor mit einem aliphatischen oder einem olefinischen Kohlenwasserstoff, beispielsweise mit Propylen anzu-
- 15 strömen.

- Im Anschluß daran werden zunächst in den Reaktor die Co-katalysatoren, beispielsweise die Aluminiumverbindung b) und die Elektronendonatorverbindungen c) im Falle von Ziegler-Natta-Kataly-
- 20 satoren, bzw. die bei Metallocen-Katalysatoren eingesetzten Co-katalysatoren, u.a Triethylaluminium oder aber Triisobutylaluminium eindosiert und nach Zugabe der entsprechenden Monomeren erfolgt dann die eigentliche chemische Umsetzung, beispielsweise die Polymerisation der C₂-C₂₀-Olefine.

- 25 Die Polymerisation kann unter üblichen Reaktionsbedingungen vorzugsweise bei Temperaturen von 40 bis 150°C und Drücken von 1 bis 100 bar vorgenommen werden. Bevorzugt sind Temperaturen von 40 bis 120°C, insbesondere von 60 bis 100°C und Drücke von 10 bis
- 30 50 bar, insbesondere von 15 bis 40 bar. Die Molmasse der gebildeten Polymerisate der C₂-C₂₀-Olefine kann durch die Zugabe von in der Polymerisationstechnik üblichen Reglern, beispielsweise von Wasserstoff, kontrolliert und eingestellt werden. Neben Reglern können auch sogenannte Regulatoren, d.h. Verbindungen, die die
- 35 Katalysatoraktivität beeinflussen, oder auch Antistatika eingesetzt werden. Letztere verhindern die Belagbildung an der Reaktorwand durch elektrostatische Aufladung. Die Polymerisate der C₂-C₂₀-Olefine weisen in der Regel eine Schmelze-Fließrate (MFR) von 0,1 bis 4000 g/10 min., insbesondere von 0,2 bis 200
- 40 g/10 min, bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg, auf. Die Schmelze-Fließrate entspricht dabei der Menge an Polymerisat, die innerhalb von 10 Minuten aus der nach ISO 1133 genormten Prüfvorrichtung bei einer Temperatur von 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg ausgepreßt wird. Besonders bevorzugt sind dabei sol-
- 45 che Polymerisate, deren Schmelze-Fließrate 2 bis 80 g/10 min, bei 230°C und unter einem Gewicht von 2,16 kg, beträgt.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren liegen die mittleren Verweilzeiten in üblichen Zeiträumen. Bei der Polymerisation der C_2-C_{20} -Olefine sind die Verweilzeiten im Bereich von 0,1 bis 10 Stunden, bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 5 Stunden und insbesondere im Bereich von 0,3 bis 4 Stunden zu finden.

Die ebenfalls erfindungsgemäße Vorrichtung zum Dosieren von Katalysatoren ist in der nachstehenden Figur I aufgeführt. Die Vorrichtung besteht vorzugsweise aus einem Vorlagebehälter (1) in welchem der Katalysator in einem Kohlenwasserstoff suspendiert ist, und welcher mit einem geeigneten Rührer versehen ist, ein sich daran anschließendes Leitungssystem mit einer Pumpe (2), mit welchem der Inhalt des Vorlagebehälters umgewälzt wird und einem daran angeschlossenen Dreiwegedosierventil (4), welches über ein weiteres Leitungssystem, das ein Durchflußmessgerät (5) aufweist, mit einem Ejektor (6) verbunden ist, über den die den Katalysator aufweisende Suspension beispielsweise mittels Propylen in den Reaktor (7) eingespeist wird.

Dabei kann es sich empfehlen, daß das Leitungssystem in der erfindungsgemäßen Vorrichtung, welche den Inhalt des Vorlagebehälters umwälzt, noch einen Massendurchflußmesser (3) aufweist.

Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens und der ebenfalls erfindungsgemäßen Vorrichtung ist es möglich, Katalysatoren beispielsweise zur Polymerisation von C_2-C_{20} -Olefinen kontinuierlich und sehr homogen in einen Reaktor einzubringen, wobei praktisch keine störenden Verunreinigungen mitgeschleppt werden und wobei ferner die dosierte Katalysatormenge meßbar ist. Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich ferner durch eine hohe Betriebssicherheit und eine lange Betriebsdauer aus.

Mittels des erfindungsgemäßen Verfahrens bzw. der erfindungsgemäßen Vorrichtung können u.a. verschiedene Arten von Katalysatoren für die Polymerisation von C_2-C_{20} -Olefinen in Reaktoren dosiert werden. Die dabei erhaltenen Homopolymerisate, Copolymerisate oder Gemische aus derartigen Polymerisaten eignen sich vor allem zur Herstellung von Folien, Fasern oder Formkörpern.

40

Beispiele

Bei den Versuchen der Beispiele 1, 2, 3 und 5 sowie den Vergleichsbeispielen A bis C und E wurde ein Ziegler-Natta-Katalysatorsystem eingesetzt, das eine nach folgendem Verfahren hergestellte titanhaltige Feststoffkomponente a) enthielt.

In einer ersten Stufe wurde ein feinteiliges Kieselgel, das einen mittleren Teilchendurchmesser von 30 μm , ein Porenvolumen von 1,5 cm^3/g und eine spezifische Oberfläche von 260 m^2/g aufwies, mit einer Lösung von n-Butyloctylmagnesium in n-Heptan versetzt, wobei pro Mol SiO_2 0,3 mol der Magnesiumverbindung eingesetzt wurden. Das feinteilige Kieselgel war zusätzlich durch eine mittlere Teilchengröße der Primärpartikel von 3-5 μm und durch Hohlräume und Kanäle mit einem Durchmesser von 3-5 μm charakterisiert, wobei der makroskopische Volumenanteil der Hohlräume und Kanäle am Gesamtpartikel bei etwa 15 % lag. Die Lösung wurde 45 Minuten bei 95°C gerührt, danach auf 20°C abgekühlt, wonach die 10-fache molare Menge, bezogen auf die magnesiumorganische Verbindung, an Chlorwasserstoff eingeleitet wurde. Nach 60 Minuten wurde das Reaktionsprodukt unter ständigem Rühren mit 3 mol Ethanol pro Mol Magnesium versetzt. Dieses Gemisch wurde 0,5 Stunden bei 80°C gerührt und anschließend mit 7,2 mol Titan-tetrachlorid und 0,5 mol Di-n-butylphthalat, jeweils bezogen auf 1 mol Magnesium, versetzt. Anschließend wurde 1 Stunde bei 100°C gerührt, der so erhaltene feste Stoff abfiltriert und mehrmals mit Ethylbenzol gewaschen.

Das daraus erhaltene Festprodukt extrahierte man 3 Stunden lang bei 125°C mit einer 10 vol.-%igen Lösung von Titan-tetrachlorid in Ethylbenzol. Danach wurde das Festprodukt durch Filtration vom Extraktionsmittel getrennt und solange mit n-Heptan gewaschen, bis das Extraktionsmittel nur noch 0,3 Gew.-% Titan-tetrachlorid aufwies.

Die titanhaltige Feststoffkomponente a) enthielt

3,5 Gew.-% Ti
7,4 Gew.-% Mg
28,2 Gew.-% Cl.

Neben der titanhaltigen Feststoffkomponente a) wurden als Co-katalysatoren Triethylaluminium und organische Silanverbindungen analog der Lehre der US-A 4 857 613 und der US-A 5 288 824 verwendet.

Beispiel 1

In einem 100 l Rührbehälter wurde eine 15 Gew.-% Suspension der titanhaltigen Feststoffkomponente a) in Weißöl (Winog 70) eingefüllt. Über die angeschlossene Pumpe wurde diese Suspension in einer Menge von 100 kg pro Stunde umgewälzt. Das angeschlossene Dreiwegedosierventil wurde mit einer Öffnungszeit von 4 Sekunden bei 45 % und einer Verschußzeit von 1 Sekunde bei 0 % betrieben.

Die so dosierte Suspensionsmenge wurde über ein Durchflußmeßgerät und über ein Ejektorstück mit Propylen in einer Menge von 240 kg/h in einen kontinuierlich betriebenen 12,5 m³ Polymerisationsreaktor gefördert. Dabei wurde im Rührbehälter ein Druck angelegt, der 8,5 bar höher lag wie der im Polymerisationsreaktor.

In den Polymerisationsreaktor wurden zusätzlich 0,3 kg Triethylaluminium pro Tonne frisch Propylen (0,3 kg/t frisch Propylen) und 0,1 kg Isobutyl-isopropyl-dimethoxysilan pro Tonne frisch Propylen sowie Wasserstoff in einer Menge von 110 g pro Tonne frisch Propylen als Molmassenregler in den Reaktor dosiert. Im Anschluß daran wurden Propylen und Ethylen unter den in Tabelle I angegebenen Bedingungen, d.h. Temperatur und Druck, bei einer durchschnittlichen Verweilzeit von 1,8 Stunden polymerisiert. Die Kornverteilung des erhaltenen Propylen-Ethylen-Copolymerisats ist in der nachstehenden Tabelle I aufgeführt, ebenso wie die Standardabweichungen der Parameter Druck und Temperatur.

Beispiel 2

20

Es wurde verfahren wie in Beispiel 1 mit dem Unterschied, daß bei höherem Druck und höherer Temperatur gefahren wurde.

Vergleichsbeispiel A

25

In einem 100 l Rührbehälter wurde eine 15 Gew.-% Suspension der titanhaltigen Feststoffkomponente in Weißöl (Winog70) eingefüllt. Über einen, am unteren Auslauf des Behälters installierten Double Check Feeder wurde der Katalysator mit einer Pausenzeit von 80 Sekunden (Stellung geschlossen) und einer Dosierzeit von 3 Sekunden (Stellung auf Dosierung) nach unten gefördert und mittels 240 kg/h Propylen in den Reaktor gefördert. Die Polymerisationsbedingungen entsprechen Beispiel 1. Anhand der Daten aus Tabelle I wird ersichtlich, daß die Reaktionsparameter (vgl. Standardabweichungen) deutlich stärker schwanken und die Polymermorphologie deutlich grober ist.

Vergleichsbeispiel B

Es wurde analog wie in Vergleichsbeispiel A gearbeitet, mit dem Unterschied, daß bei 28 bar und 77°C polymerisiert wurde. Innerhalb von drei Stunden wurde die Teilchenmorphologie sehr grob (mehr als 5 % Teilchen >4 mm) so daß der Versuch abgebrochen werden musste.

45

Beispiel 3

Es wurde polymerisiert wie in Beispiel 1, jedoch ohne Ethylen zu dosieren.

5

Vergleichsbeispiel C

Es wurde polymerisiert wie in Vergleichsbeispiel 1, jedoch ohne Ethylen zu dosieren und mit geänderten Parametern hinsichtlich
10 Druck und Temperatur. Auch bei diesem Versuch zeigt sich, daß mit der konventionellen Fahrweise deutlich größere Schwankungen im Prozeß festzustellen sind.

Beispiel 4

15

Das erfindungsgemäße Beispiel 1 wurde analog wiederholt, mit dem Unterschied, daß anstelle der titanhaltigen Feststoffkomponente
a) ein mit Kieselgel getragener Metallocenkatalysator des Typs
rac-Dimethylsilandiyl-bis(2-methyl-benzo[e]indenyl)zirkondichlo-
20 rid verwendet wurde und auf die Dosierung des organischen Silans verzichtet wurde. Außerdem wurde Isopropanol in einer Menge von 20 g/pro Tonne frisch Propylen zudosiert.

Vergleichsbeispiel D

25

Es wurde verfahren wie in Vergleichsbeispiel A mit dem Unterschied, daß der Metallocenkatalysator von Beispiel 4 eingesetzt wurde und auf die Dosierung des Silans verzichtet wurde. Wasserstoff wurde in einer Menge von 20 g/pro Tonne frisch Propylen
30 zudosiert. Es wurde nur Propylen polymerisiert, Das erhaltene Propylenpolymerisat zeigte erhöhte Anteile an groben Partikeln in der Siebanlage (Kornverteilung >4 mm).

Vergleichsbeispiel E

35

In einem 100 l Rührbehälter wurde eine 15 Gew.-% Suspension der titanhaltigen Feststoffkomponente a) in Weißöl (Winog 70) eingefüllt. Über ein am unteren Auslauf des Rührbehälters installiertes Ventil wurde die den Katalysator enthaltende Suspension ohne
40 vorherigen Umwälzvorgang mit einer Pausenzeit von 2 Sekunden bei Stellung 0 % und einer Dosierzeit von 10 Sekunden bei Stellung 90 % nach unten gefördert. Dort wurde analog dem Beispiel 1 ein Gemisch aus Propylen und Ethylen bei gleichen Bedingungen polymerisiert. Nachdem das Ventil bereits nach weniger als 10 Mi-
45 nuten verstopft war und gereinigt werden mußte, wurde der Versuch abgebrochen.

Beispiel 5

Das Beispiel 3 wurde unter analogen Bedingungen wiederholt, wobei der Katalysator anstelle von Weißöl in Propylen suspendiert 5 wurde.

In der nachfolgenden Tabelle I sind für die erfindungsgemäßen Beispiele 1, 2, 3, 4 und 5 sowie für die Vergleichsbeispiele A, C und D der jeweilige Druck, die jeweilige Temperatur und die ein- 10 gesetzten Monomermengen bei der Polymerisation angegeben. Die Tabelle enthält ferner die jeweiligen Standardabweichungen von Druck und Temperatur sowie die Kornverteilung der erhaltenen Polymerisate, ermittelt durch Siebanalyse.

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle I

Versuch Nr.	Beisp.1	Beisp.2	Vergleichs- beispiel A	Beisp.3	Vergleich- beispiel C	Beisp.4	Vergleichs- beispiel D	Beisp.5
Druck (bar)	24,00	28,00	24,00	30,00	30,00	24,00	24,00	30,00
Standardabweichung Druck (bar)	0,72	0,78	0,89	0,55	0,74	0,45	0,52	0,54
Temperatur (°C)	72,00	77,00	72,00	80,00	80,00	67,00	67,00	80,00
Standardabweichung Temperatur (°C)	1,36	0,53	6,01	0,82	3,16	0,30	0,35	0,73
Propylenmenge (kg/h)	1500,00	1500,00	1500,00	1800,00	1800,00	1800,00	1800,00	1800,00
Ethylenmenge (kg/h)	24,00	24,00	24,00	0	0	0	0	0
Kornverteilung								
> 4 mm	0	0,10	0,10	0	0	0	0,50	0
> 3,15 mm	0,20	0,20	0,60	0	0	0	0,10	0
> 2 mm	12,40	2,70	13,20	0,60	6,70	6,10	4,90	0,80
> 1 mm	50,80	37,30	53,00	30,90	44,50	68,80	40,10	33,70
> 0,5 mm	23,20	41,50	20,80	43,40	30,60	23,50	46,00	40,30
> 0,25 mm	8,70	14,90	7,70	17,40	11,80	1,60	8,10	17,50
> 0,125 mm	3,20	2,90	3,50	5,60	4,70	0	0,30	7,00
> 0,06 mm	1,4	0,40	1,10	1,80	1,30	0	0	0,70
> 0,04 mm	0,1	0	0	0,30	0,30	0	0	0
< 0,04 mm	0	0	0	0	0,10	0	0	0

Patentansprüche

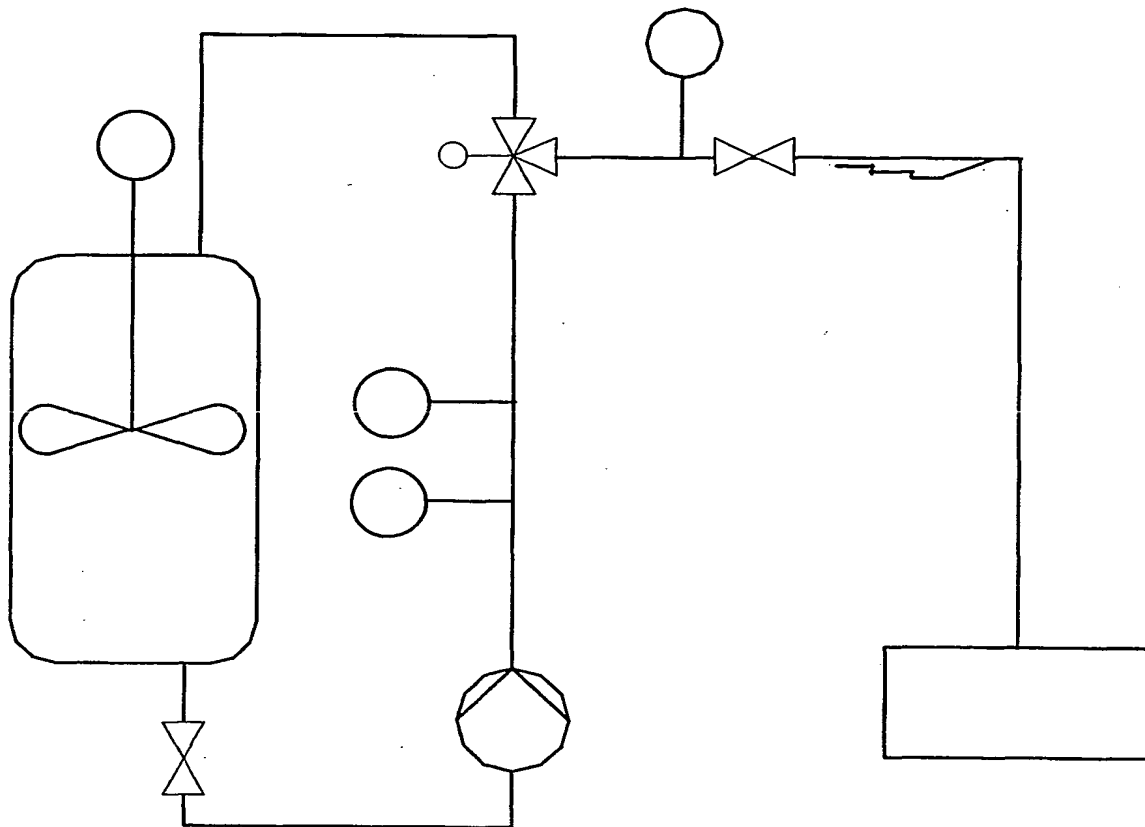
1. Verfahren zur Dosierung von Katalysatoren in einen Reaktor,
5 wobei man zunächst den Katalysator in einem Vorlagebehälter in einem Kohlenwasserstoff suspendiert, die erhaltene Suspension durch Rühren in Bewegung hält und diese dann über ein Dreiwegedosierventil und einen Ejektor in den eigentli-
10 chen Reaktor einspeist, dadurch gekennzeichnet, dass man zu- erst die den Katalysator enthaltende Suspension mit Hilfe einer Pumpe aus dem Vorlagebehälter austrägt und dadurch kontinuierlich umwälzt, dass man die Suspension über das
15 Dreiwegedosierventil innerhalb eines geschlossenen Leitungssystems in den Vorlagebehälter zurückführt, anschließend in- nerhalb des Vorlagebehälters einen Druck einstellt, der 0,1 bis 30 bar höher liegt als der Druck im Reaktor und danach durch einen pulsierenden Betrieb des nunmehr geöffneten Drei-
20 wegedosierventils die Suspension über ein Durchflußmeßgerät, welches das Dreiwegedosierventil steuert und einen nach- geschalteten Ejektor in den Reaktor kontinuierlich einbringt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Inhalt des gesamten Vorlagebehälters mit Hilfe einer Pumpe
25 innerhalb einer Stunde 0,1 bis 5 mal umgewälzt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 oder 2, dadurch gekennzeich-
30 net, dass der Inhalt des gesamten Vorlagebehälters in der Weise umgewälzt wird, dass dieser Vorgang mit Hilfe eines Massendurchflußmessers überwacht wird.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeich-
35 net, dass innerhalb des Vorlagebehälters ein Druck einge- stellt wird, der 0,5 bis 15 bar höher liegt als der Druck im Reaktor.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeich-
40 net, dass man den Ejektor mit Propylen kontinuierlich an- strömt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeich-
net, dass mit dem Verfahren Ziegler-Natta-Katalysatoren auf der Basis einer titanhaltigen Feststoffkomponente in den Reaktor eindosiert werden.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass mit dem Verfahren Katalysatoren auf der Basis von Metallkomplexen in den Reaktor eingespeist werden.
- 5 8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Dosierung von Katalysatoren zur Polymerisation von C₂-C₂₀-Olefinen verwendet wird.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es zur Dosierung von Katalysatoren zur Polymerisation von aliphatischen C₂-C₁₀-Alk-1-enen verwendet wird.
- 10 10. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in einem linearen oder verzweigten C₂-C₂₀- α -Olefin suspendiert wird.
- 15 11. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Katalysator in Propylen suspendiert wird.
- 20 12. Vorrichtung zur Dosierung von Katalysatoren in einen Reaktor, bestehend aus einem Vorlagebehälter, in welchem der Katalysator in einem Kohlenwasserstoff suspendiert ist und welcher mit einem geeigneten Rührer versehen ist, ein sich daran anschließendes Leitungssystem mit einer Pumpe, mit welchem der Inhalt des Vorlagebehälters umgewälzt wird und einem daran
- 25 angeschlossenen Dreiwegedosierventil, welches über ein weiteres Leitungssystem, das ein Durchflußmessgerät aufweist, mit einem Ejektor verbunden ist, über den die den Katalysator aufweisende Suspension in den Reaktor eingespeist wird.
- 30 13. Vorrichtung nach Anspruch 12, wobei das Leitungssystem, welches den Inhalt des Vorlagebehälters umwälzt, einen Massendurchflußmesser aufweist.

35

40

45



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte if Application No
PCT/EP 02/00919

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 B01J8/00 C08F10/00 C08F2/01

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 B01J C08F B01F B65G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 610 574 A (PETERS EDWIN F) 9 September 1986 (1986-09-09)	12
A	column 3, line 34 -column 4, line 46 figures 2,3	1,8
X	US 5 403 556 A (SOSA JOSE M, BEISERT STAN) 4 April 1995 (1995-04-04)	12
A	column 3, line 46 -column 5, line 56 figure 2	1
A	EP 0 466 354 A (BP CHEM INT LTD ;BP CHEMICALS SNC (FR)) 15 January 1992 (1992-01-15) the whole document	1,5-12
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 July 2002

Date of mailing of the international search report

16/07/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Vlassis, M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte Application No

PCT/EP 02/00919

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 171 (C-178), 28 July 1983 (1983-07-28) & JP 58 079533 A (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO KK), 13 May 1983 (1983-05-13) abstract -----	1, 12
A	GB 896 786 A (CELANESE CORP) 16 May 1962 (1962-05-16) page 3, line 50 - line 93 figure 2 -----	1, 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/00919

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4610574	A	09-09-1986	NONE	
US 5403556	A	04-04-1995	CA 2056188 A1 DE 69130153 D1 DE 69130153 T2 EP 0488984 A2 JP 2064027 C JP 4275304 A JP 7068287 B KR 196964 B1	31-05-1992 15-10-1998 18-02-1999 03-06-1992 24-06-1996 30-09-1992 26-07-1995 15-06-1999
EP 0466354	A	15-01-1992	FR 2664506 A1 AT 97830 T CA 2047007 A1 CN 1058922 A ,B DE 69100710 D1 DE 69100710 T2 EP 0466354 A1 ES 2048561 T3 FI 913373 A ,B, JP 3140801 B2 JP 4226503 A KR 180234 B1 NO 177416 B PT 98312 A ,B US 5240683 A	17-01-1992 15-12-1993 14-01-1992 26-02-1992 13-01-1994 31-03-1994 15-01-1992 16-03-1994 14-01-1992 05-03-2001 17-08-1992 20-03-1999 06-06-1995 30-09-1993 31-08-1993
JP 58079533	A	13-05-1983	JP 1047220 B JP 1607994 C	12-10-1989 13-06-1991
GB 896786	A	16-05-1962	AU 231502 A FR 1256519 A IT 599042 A	24-03-1961

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 B01J8/00 C08F10/00 C08F2/01

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 B01J C08F B01F B65G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 610 574 A (PETERS EDWIN F) 9. September 1986 (1986-09-09)	12
A	Spalte 3, Zeile 34 -Spalte 4, Zeile 46 Abbildungen 2,3	1,8
X	US 5 403 556 A (SOSA JOSE M, BEISERT STAN) 4. April 1995 (1995-04-04)	12
A	Spalte 3, Zeile 46 -Spalte 5, Zeile 56 Abbildung 2	1
A	EP 0 466 354 A (BP CHEM INT LTD ;BP CHEMICALS SNC (FR)) 15. Januar 1992 (1992-01-15) das ganze Dokument	1,5-12
	--- -/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

A Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 2002

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

16/07/2002

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Vlassis, M

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00919

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 007, no. 171 (C-178), 28. Juli 1983 (1983-07-28) & JP 58 079533 A (MITSUI SEKIYU KAGAKU KOGYO KK), 13. Mai 1983 (1983-05-13) Zusammenfassung -----	1,12
A	GB 896 786 A (CELANESE CORP) 16. Mai 1962 (1962-05-16) Seite 3, Zeile 50 - Zeile 93 Abbildung 2 -----	1,12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 02/00919

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4610574	A	09-09-1986	KEINE
US 5403556	A	04-04-1995	CA 2056188 A1 31-05-1992 DE 69130153 D1 15-10-1998 DE 69130153 T2 18-02-1999 EP 0488984 A2 03-06-1992 JP 2064027 C 24-06-1996 JP 4275304 A 30-09-1992 JP 7068287 B 26-07-1995 KR 196964 B1 15-06-1999
EP 0466354	A	15-01-1992	FR 2664506 A1 17-01-1992 AT 97830 T 15-12-1993 CA 2047007 A1 14-01-1992 CN 1058922 A ,B 26-02-1992 DE 69100710 D1 13-01-1994 DE 69100710 T2 31-03-1994 EP 0466354 A1 15-01-1992 ES 2048561 T3 16-03-1994 FI 913373 A ,B, 14-01-1992 JP 3140801 B2 05-03-2001 JP 4226503 A 17-08-1992 KR 180234 B1 20-03-1999 NO 177416 B 06-06-1995 PT 98312 A ,B 30-09-1993 US 5240683 A 31-08-1993
JP 58079533	A	13-05-1983	JP 1047220 B 12-10-1989 JP 1607994 C 13-06-1991
GB 896786	A	16-05-1962	AU 231502 A FR 1256519 A 24-03-1961 IT 599042 A

THIS PAGE BLANK (USPTO)